

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08067818 A**

(43) Date of publication of application: **12.03.96**

(51) Int. Cl.

C08L 83/04
B29C 33/64
C08K 5/09
C08K 5/15
C08K 5/17
C08K 5/36
C08K 5/521
C08K 5/54

(21) Application number: **07182148**

(22) Date of filing: **26.06.95**

(30) Priority: **24.06.94 JP 06165890**

(71) Applicant: **NOK CORP**

(72) Inventor: **TODA AKIHIKO**
NAKAGOME SEIJI
NOJI AKIYO
KUBOTA TAKESHI

(54) **WATER-DISPERSIBLE RELEASANT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of satisfying a good balance between molded product releasability and the impurity accumulation on a mold surface in acrylic rubber cure molding, containing a silicone oil, nonionic surfactant and cationic surfactant.

CONSTITUTION: This composition contains (A) a silicone oil as an external releasant (e.g. polydimethylsiloxane-based one), (B) a nonionic surfactant (pref. sorbitan-based one such as a sorbitan fatty acid ester-based one), and (C) a cationic surfactant (pref. alkylamine-based one such as laurylamine hydrochloride). It is preferable that the

weight ratio of C/B be (1:5) to (1:10). This composition pref. comprises 0.001-0.5wt.% of the component A, 0.001-0.5wt.% of the component B and an aqueous dispersion medium as the rest. Instead of the component C, an anionic surfactant may be used.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-67818

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 L 83/04 | L R T | | | |
| B 2 9 C 33/64 | | 8823-4F | | |
| C 0 8 K 5/09 | | | | |
| 5/15 | | | | |
| 5/17 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-182148 | (71) 出願人 | 000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)6月26日 | (72) 発明者 | 戸田 昭彦 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-165890 | (72) 発明者 | 中込 誠治 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平6(1994)6月24日 | (72) 発明者 | 野地 晃世 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 俊夫 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 水分散型離型剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 アクリルゴムの加硫成形などに用いられた場合においても、加硫成形品の離型性および金型表面への汚染物の堆積の両方をバランス良く満足させ、結果として工程の歩留まりを高めることのできる、金型塗布用の水分散型離型剤組成物を提供する。

【構成】 シリコーンオイル、ソルビタン系ノニオン界面活性剤およびカチオンまたはアニオン界面活性剤を含有する水分散型離型剤組成物。これは、アクリルゴムの加硫成形時に、外部塗布用離型剤として成形用金型面に有効に適用される。特に、ソルビタン系ノニオン界面活性剤、他のノニオン界面活性剤およびカルボン酸塩系アニオン界面活性剤を併用した場合には、金型への“のり”性が大幅に改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンオイル、ノニオン界面活性剤およびカチオン界面活性剤を含有してなる水分散型離型剤組成物。

【請求項 2】 シリコンオイル、ノニオン界面活性剤およびアニオン界面活性剤を含有してなる水分散型離型剤組成物。

【請求項 3】 シリコンオイル、ソルビタン系ノニオン界面活性剤、他のノニオン界面活性剤およびカルボン酸塩系アニオン界面活性剤を含有してなる水分散型離型剤組成物。

【請求項 4】 アクリルゴムの加硫成形時に用いられる請求項 1、2 または 3 記載の水分散型離型剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水分散型離型剤組成物に関する。更に詳しくは、アクリルゴムの加硫成形時に好適に用いられる水分散型離型剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴムの加硫成形時には、一般に外部塗布型離型剤が用いられている。かかる外部塗布型離型剤としては、その離型性の良さからシリコンオイルを含むものが広く使用されている。ところで、外部離型剤を金型面に塗布する場合には、分散媒の有害性、発火性等の危険性をなくすために水を用いることが好ましいものの、シリコンオイル自体は水との相溶性がないため、界面活性剤を同時に加えてミセル状態を形成させ、水中に分散させる手法がとられる。このとき用いられる界面活性剤としては、価格、入手の容易さなどから、有機脂肪酸塩系、リン酸塩系等のイオン系のものが用いられている。

【0003】 ところで、金型とゴムとの間の離型作用は、シリコンオイルのみがもたらすものであり、持続性のあることが望ましいが、界面活性剤成分は、成形毎に加硫成形品表面に付着してなくなるものと思われる。このとき、界面活性剤の酸成分がアクリルゴムの配合剤中のある種の成分を分解させ、金属塩を主成分とする汚染物質を生じさせる場合のあることが判明した。

【0004】 このような汚染物質は、シリコンオイル膜を浸透して、金型面上に強固な皮膜を形成させ、一旦形成された皮膜は、通常の金型洗浄条件では容易に洗浄除去されない程のものである。これ以外にも、離型剤にリン酸エステルの如き反応性成分が含まれている場合には、配合によっては上記のようなアクリルゴム中の他の配合成分と反応して、金型を汚染したり、アクリルゴムの加硫成形を阻害したり、あるいは加硫成形品に表面の硬化や軟化、ゴム物性の低下等といった不具合を生じさせるおそれがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本出願人は先に、シリ

コンオイル、界面活性剤および水性分散媒を含有してなる金型用離型剤において、アクリルゴムの加硫成形時に用いた場合においても、金型面に汚染物質などの残渣を殆んど残さない水分散型離型剤組成物として、シリコンオイル、特定のノニオン界面活性剤および水性分散媒を含有する組成物を提案している(特願平 5-294,494 号)。

【0006】 この提案された水分散型離型剤組成物は、これをアクリルゴムの加硫成形時に用いた場合においても、金型面に汚染物質などの残渣を殆んど残さないという所期の目的は達成させるものの、離型力によって示される離型性は決して良くなく、離型時に加硫成形品に割れやちぎれが生ずるという不具合がみられた。

【0007】 本発明の目的は、アクリルゴムの加硫成形などに用いられた場合においても、加硫成形品の離型性および金型表面への汚染物の堆積の両方をバランス良く満足させ、結果として工程の歩留まりを高めることのできる、金型塗布用の水分散型離型剤組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、シリコンオイル、ノニオン界面活性剤およびカチオンまたはアニオン界面活性剤を含有する水分散型離型剤組成物によって達成される。

【0009】 離型作用を示すシリコンオイルとしては、塗布によって金型表面上に皮膜を形成し、それによって金型とゴムとの直接の接触防止、剥離性向上等の作用のあるものであれば任意のものをを用いることができ、例えば単純なポリジメチルシロキサン系のもの、柔軟性を持たせるために主鎖内にポリエーテル骨格を有するものあるいはアルキル側鎖を有するものなど各種のシリコンオイルを用いることができる。

【0010】 ノニオン界面活性剤としては、分子中に強力な酸性もしくはアルカリ性を示す官能性基(COOH、POH、NH基等)を持たない一方で、水性分散媒中でシリコンオイルと容易にミセルを形成し、良好な分散状態を与えるHLB値が12以上、好ましくは14~17のものが用いられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル系などのエーテル系のものも用いられるが、好ましくはソルビタン系ノニオン界面活性剤、例えばポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系ノニオン界面活性剤(アルキル基の炭素数が8~12、好ましくは12~16のもの)、ソルビタン脂肪酸エステル系ノニオン界面活性剤等が一般に用いられる。ただし、下記の如く離型剤組成物の金型への“のり”性の観点から、アニオン界面活性剤としてカルボン酸塩系のものをを用いる場合には、ソルビタン脂肪酸エステル系のものを他のノニオン界面活性剤と併用することが好ましい。

【0011】 カチオン界面活性剤としては、アルキルア

ミン塩系(ラウリルアミン塩酸塩等)、第4級アンモニウム塩系(アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド等)、アミン塩系(アルキルピリジニウムクロライド等)のものが好んで用いられる。

【0012】また、アニオン界面活性剤としては、リン酸エステル塩系(ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸アンモニウム等)、スルホン酸塩系(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)、硫酸エステル系(ラウリル硫酸ナトリウム)、カルボン酸塩系(ラウリン酸ナトリウム等)のものが好んで用いられる。

【0013】これらのアニオン界面活性剤の内、リン酸エステルアンモニウム塩を用いると、製品離型時の離型力を著しく低下させることができ、その結果離型時の加硫成形品の“割れ”や“ちぎれ”を効果的に低減させることができるので、特に離型力が大きかったトリアジン架橋系アクリルゴムの加硫成形時にその効果が顕著に発揮される。リン酸エステルアンモニウム塩としては、次のようなものが用いられる。

(RO)₂PO(OH)₂;

(RO)₂PO(OH)₂;

R:炭素数8~20、好ましくは12~16のアルキル基

【0014】また、カルボン酸塩系のアニオン界面活性剤が用いられた場合には、加硫成形品の離型性および金型表面への汚染物の堆積の両方をバランス良く満足させているばかりではなく、金型を洗浄して離型剤が金型表面に乗っていない状態での金型への“のり”が良好で、加硫成形開始時にアクリルゴムが金型表面に固着してしまうといった不都合もみられなくなる。

【0015】これらのカチオン界面活性剤またはアニオン界面活性剤は、ノニオン界面活性剤に対して、重量比でカチオン界面活性剤が約1/3~1/20、好ましくは約1/5~1/10の割合で、またアニオン界面活性剤が約1/3~1/50、好ましくは約1/5~1/10の割合でそれぞれ用いられる。カチオン界面活性剤またはアニオン界面活性剤がこれより多い割合で用いられると、ノニオン界面活性剤による金型非汚染性が損なわれるようになり、一方これより少ない割合では、良好な離型性を得ることができなくなる。

【0016】これらの界面活性剤を用いてシリコーンオ*

よりなる離型剤組成物を調製した。

※ ※ 【0023】実施例2

| | |
|---|-------|
| ポリエーテル系シリコーンオイル(L-7001) | 16重量% |
| ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系 | 3.8 % |
| ノニオン界面活性剤(東邦化学製品 Sorbon T-60; HLB=14.9) | |

* イルは、水分散型の離型剤組成物に調製される。その際用いられる水性分散媒としては、一般に水が用いられるが、液の沸点を上昇させ、突沸による金型上での液の飛散を防止したり、液の粘度を調整したりする目的で添加されるブタノール等のアルコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールなどを添加した水溶液としても用いられる。

【0017】以上の各成分は、特に限定的ではないが、一般にシリコーンオイルおよびノニオン界面活性剤がいずれも約0.001~0.5重量%、残部が水性分散媒となる割合で用いられて離型剤の水性分散液を形成する。また、保管や輸送上の便宜から、シリコーンオイルおよびノニオン界面活性剤がいずれも約0.1~50重量%を占める濃厚液を予め調製しておき、塗布直前に水性分散媒で約50~800倍に希釈して用いることも可能である。

【0018】離型剤組成物の金型表面への塗布は、刷毛塗り、噴霧、浸漬等の通常用いられている任意の方法で行うことができ、このような離型剤組成物が塗布された金型を用いて、アクリルゴムの加硫成形が行われる。

20 【0019】

【発明の効果】シリコーンオイルを外部離型剤とする金型塗布用の水分散型離型剤組成物において、金型への汚染物の堆積を低減させるものの、離型性の点で難点のみられたノニオン界面活性剤に加えて、カチオン界面活性剤またはアニオン界面活性剤を併用することにより、加硫成形品の離型性および金型表面への汚染物の堆積の両方をバランス良く満足させ、結果として加硫成形品の割れやちぎれを低減させることによって工程の歩留まりを向上させ、同時に汚染物堆積量を低減させることによって作業能力の向上をも達成せしめる。特に、アニオン系界面活性剤としてカルボン酸塩系のものを用いると、成形初期時の離型剤組成物の金型への“のり”性が大幅に改善される。

【0020】従って、本発明に係る水分散型離型剤組成物は、ゴム、特にアクリルゴムの加硫成形時に、外部塗布用離型剤として成形用金型面に有効に適用される。

【0021】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0022】実施例1

| | |
|--|-------|
| ポリエーテル系シリコーンオイル(日本ユニカー製品L-7001) | 16重量% |
| ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系 | 3.5 % |
| ノニオン界面活性剤(東邦化学製品 Sorbon T-20; HLB=16.7) | |
| 第4級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤 (ライオン製品アーカードT-800) | 0.5 % |
| プロピレングリコール | 60 % |
| 水 | 20 % |

| | |
|--------------------------------|-------|
| 5 | 6 |
| アミン塩系カチオン界面活性剤(ライオン製品アーマック18D) | 0.2 % |
| プロピレングリコール | 60 % |
| 水 | 20 % |

よりなる離型剤組成物を調製した。

【0024】比較例1

実施例1において、界面活性剤成分をSorbon T-20のみ4.0重量%に変更した。

【0025】比較例2

実施例1において、界面活性剤成分をアーカードT-800のみ4.0重量%に変更した。

【0026】比較例3

| | |
|--|--------|
| エポキシ基含有アクリルエラストマー (日本メクトロン製品ノックスタイトPA312) | 100重量部 |
| HAFカーボンブラック | 40 % |
| ステアリン酸 | 1 % |
| 架橋剤(ノクセラ-PZ) | 3 % |

よりなる配合のアクリルゴム組成物の圧縮加硫成形(加硫条件:180℃、30分間)を行い、成形時毎回の金型1個当りの離型力をプッシュ・ブルゲージで測定(n=10) ※

* 実施例1において、界面活性剤成分を非ソルビタン系ノニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル(花王製品エマルゲン120P)のみ4.0重量%に変更した。

【0027】以上の各実施例および比較例で調製された離型剤組成物を、それぞれ水で400倍に希釈し、その希釈液を加硫成形毎にエアガンで塗布した上、

10

※すると共に、金型上に付着した金型1個当りの汚染物質量を500回の成形後に測定した。得られた結果は、次の表1に示される。

表1

| 例 | 離型力(kg) | 汚染物質質量(μg) |
|------|---------|------------|
| 実施例1 | 1.03 | 45 |
| % 2 | 1.05 | 48 |
| 比較例1 | 2.20 | 25 |
| % 2 | 1.01 | 220 |
| % 3 | 3.50 | 56 |

【0028】実施例3

| | |
|---|-------|
| ポリエーテル系シリコンオイル(L-7001) | 16重量% |
| ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系 ノニオン界面活性剤(Sorbon T-20) | 3.6 % |
| ラウリルリン酸ナトリウム(モノ-、ジ-エステル混合物) | 0.4 % |
| プロピレングリコール | 60 % |
| 水 | 20 % |

よりなる離型剤組成物を調製した。

【0029】実施例4

実施例3において、ラウリルリン酸ナトリウムの代わりに同割合のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが用いられ、離型剤組成物が調製された。

【0030】比較例4

★実施例3において、界面活性剤成分をラウリルリン酸ナトリウムのみ4.0重量%に変更した。

【0031】実施例3～4および比較例3で調製された離型剤組成物の希釈液を用いてのアクリルゴムの加硫成形が前記と同様に行われ、次の表2に示されるような結果を得た。

表2

| 例 | 離型力(kg) | 汚染物質質量(μg) |
|------|---------|------------|
| 実施例3 | 1.03 | 40 |
| % 4 | 1.18 | 52 |
| 比較例4 | 1.10 | 190 |
| (% 1 | 2.20 | 25) |

【0032】実施例5

| | |
|---|-------|
| ポリエーテル系シリコンオイル(L-7001) | 16重量% |
| ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系 ノニオン界面活性剤(Sorbon T-20) | 2 % |
| ソルビタンモノラウレート(関東化学製品 Span 20) | 2 % |

7

ラウリン酸ナトリウム
プロピレングリコール
水

8

2 %
60 %
18 %

よりなる離型剤組成物を調製した。

【0033】比較例 5

実施例 5 において、ラウリン酸ナトリウムが用いられず、水の割合が 20 重量%に変更された。

【0034】比較例 6（前記比較例 1 に対応）

実施例 5 において、ソルビタン酸モノラウレートおよびラウリン酸ナトリウムが用いられず、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系ノニオン界面活性剤(Sorbon T-20)の割合が 4 重量%に、また水の割合が 20 重量%にそれぞれ変更された。

【0035】比較例 7（前記比較例 4 に対応）

実施例 5 において、2 種類のノニオン界面活性剤が用いられず、ラウリン酸ナトリウムの代わりにラウリルリン*

* 酸ナトリウム（モノー、ジエステル混合物）が 4 重量%の割合で用いられ、また水の割合が 20 重量%に変更された。

【0036】以上の実施例 5 および比較例 5～7 で調製された離型剤組成物をそれぞれ水で 400 倍に希釈し、前記と同様の方法で離型力および汚染物質量を測定すると共に、この希釈離型剤組成物 5g を 3×3cm のクロムメッキ板上にスプレーガンで塗布し、200℃で揮発性成分を揮散させた後、クロムメッキ板上に残った離型剤の重量を秤量し、成形初期の型への“のり”性の評価とした。

【0037】得られた結果は、次の表 3 に示される。

表 3

| 例 | 離型力 (kg) | 汚染物質量 (μg) | 残存離型剤量 (μg) |
|-------|----------|------------|-------------|
| 実施例 5 | 1.1 | 54 | 46 |
| 比較例 5 | 1.3 | 30 | 18 |
| % 6 | 2.2 | 28 | 12 |
| % 7 | 1.0 | 190 | 88 |

【0038】比較例 8

| | |
|--|--------|
| ポリエーテル系シリコンオイル (L-7001) | 16 重量% |
| ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系ノニオン界面活性剤 (Sorbon T-20) | 4 % |
| プロピレングリコール | 60 % |
| 水 | 20 % |

よりなる離型剤組成物を調製した。

【0039】実施例 6

実施例 8 の離型剤組成物に対して重量比 0.6 のアルキルリン酸アンモニウム塩 $(C_{12}H_{25}O)_2PO(OH)_2$ （川口化工製品ダーバン L）が添加された離型剤組成物が調製された。

※

※ 【0040】以上の比較例 8 および実施例 6 で調製された離型剤組成物をそれぞれ水で 400 倍に希釈し、前記と同様の方法で離型力（単位：Kg）を測定し、次の表 4 に示されるような結果を得た。

【0041】

表 4

| 離型回数 (回) | 比較例 8 | 実施例 6 |
|----------|-------|-------|
| 7 | 2.0 | 0 |
| 10 | 2.5 | % |
| 11 | 4.5 | % |
| 12 | 3.7 | % |
| 13 | 4.5 | % |
| 14 | 4.8 | % |
| 15 | 4.6 | % |

ただし、アクリルゴム組成物としては、次の配合のもの★ ★が用いられた。

| | |
|---|---------|
| エポキシ基含有アクリルエラストマー (日本メクトロン製品ノックスタイト PA312) | 100 重量部 |
| HAFカーボンブラック | 40 % |
| 水酸化カルシウム | 0.2 % |
| ステアリン酸 | 1 % |
| 架橋剤(トリアジン) | 1 % |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 K | 5/36 | | | |
| | 5/521 | | | |
| | 5/54 | | | |

(72)発明者 久保田 健史
福島県福島市永井川字統堀 8 番地 エヌオ
ーケー株式会社内